

BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND** 

# **Patentschrift** DE 33 45 064 C 2

(51) Int. Cl.5: C 01 B 3/38



**DEUTSCHES PATENTAMT**  Aktenzeichen: P 33 45 064.1-41 Anmeldetag: 13. 12. 83

Offenlegungstag: 20. 6.85

Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 23. 1.92

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber: Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE ② Erfinder:

Lang, Udo; Schramm, Walter, 8000 München, DE; Kassian, Alexander, 8034 Germering, DE

66 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> DE-OS 15 67 709 US 25 79 843

(5) Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen unter erhöhtem Druck durch endotherme katalytische Dampfreformierung und katalytische autotherme Reformierung, indem ein erster Strom von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der autothermen Reformierung und bei im wesentlichen glei- 10 chem Druck ein zweiter Strom von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf der Dampfreformierung in katalysatorgefüllten Rohren unterzogen werden, wobei die für die Dampfreformierung benötigder autothermen Reformierung entnommen wird, indem das Produktgas der autothermen Reformierung allein oder vermischt mit dem Produktgas der Dampfreformierung die Rohre des Dampfreformers umströmt

Die Bereitstellung von Synthesegas, also eines im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Gases, ist eine Grundvoraussetzung für die Durchführung einer ganzen Reihe wichtiger großtechnischer Synthesen. Beispielsweise werden Synthesegase bei der 25 Herstellung von Ammoniak oder Methanol, bei der Oxosynthese und der Fischer-Tropsch-Synthese benötigt, wobei das rohe Synthesegas im Einzelfall noch so aufbereitet wird, daß es die für die jeweilige Synthese wird aus Synthesegas auch in großem Umfang Wasserstoff erzeugt, wobei im allgemeinen durch Konvertierung des Kohlenmonoxid-Anteils mit Wasserdampf zunächst der Wasserstoffgehalt des Synthesegases erhöht und dann das konvertierte Gas gereinigt wird.

Die Zusammensetzung von rohen Synthesegasen hängt sowohl von der Art des Herstellungsverfahrens als auch von der Natur des dabei eingesetzten Einsatzes ab. Ein übliches Verfahren zur Synthesegaserzeugung ist die Dampfreformierung von leichten Kohlenwasser- 40 stoffen, beispielsweise von Methan, Äthan, Propan, Flüssiggas (LPG), leichten Benzinfraktionen bis hin zu Naphtha oder von Erdgas bzw. Erdölbegleitgas, wobei der jeweils verwendete Einsatzstoff mit Wasserdampf vermischt und bei erhöhter Temperatur und bei Drük- 45 ken zwischen etwa 15 und 30 bar in einem endothermen Prozeß katalytisch umgesetzt werden, wobei die Reaktionswärme durch Beheizung von katalysatorgefüllten Rohren mit einem heißen Rauchgas bereitgestellt wird. Einem solchen Dampfreformer, der häufig auch Primär- 50 reformer genannt wird, schließt sich häufig noch eine zweite Reformierungsstufe an, um restlichen, bei der Primärreformierung noch nicht umgesetzten Einsatz umzuwandeln, beispielsweise, um bei der Reformierung von Erdgas ein Synthesegas mit einem Methangehalt 55 von weniger als 0,5 Vol-% zu erhalten. Diese zweite Stufe oder Sekundärreformierung wird üblicherweise autotherm durchgeführt, wobei das Synthesegas der ersten Stufe in einer Brennkammer in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff gezündet und dann bei der sich 60 einstellenden hohen Temperatur durch ein Katalysatorbett geführt wird, wobei die Umsetzung des Einsatzes vervollständigt wird.

Obwohl diese Verfahrensweise in großem Umfang praktisch angewendet wird, (beispielsweise wird welt- 65 hung der Effizienz der Verfahren möglich wird. weit der überwiegende Anteil des Ammoniaksynthesegases so erzeugt), haften ihm einige Mängel an, die noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden konnten.

Ein wesentlicher Punkt ist dabei der hohe Energiebedarf für die Dampfreformierung, der durch die Verbrennung von Primärenergieträgern gedeckt werden muß. Diese Primärenergieträger, die häufig ein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzstroms sind, werden zu einem heißen Rauchgas umgesetzt, mit dem die katalysatorgefüllten Reformerrohre beheizt werden und aus dem zwar noch durch Dampferzeugung und Anwärmung von Einsatzströmen weitere Wärme zurückgewonnen wird, das aber dennoch zu einem hohen spezifischen Energieverbrauch des Verfahrens führt und schließlich als Abgas in die Atmosphäre abgegeben wird, statt zu Synthesegas umgesetzt zu werden.

Um den hohen Energiebedarf für die Dampfresormiete Wärmemenge mindestens teilweise dem Produktgas 15 rung zu reduzieren, hat man auch schon vorgeschlagen. den Dampfreformer dadurch zu verkleinern, daß man einen Teil des Einsatzstroms direkt in den Sekundärreformer führt (US-PS 32 78 452), oder daß man den Dampfreformierer in zwei getrennte Reaktoren unterteilt, von denen der erste in üblicher Weise und der andere durch das aus dem Sekundärreformer austretende Synthesegas beheizt wird (US-PS'en 40 79 017 und 41 62 290).

> Diese Vorschläge, die teilweise mit zusätzlichen Reaktoren und damit erhöhten Investitionskosten verbunden sind, lassen zwar den Energiebedarf des Verfahrens absinken, bedürfen aber noch weiterer Verbesserung bzw. Vereinfachung.

Ein bekanntes Verfahren, welches die Kombination erforderliche Zusammensetzung aufweist. Daneben 30 von autothermer Reformierung und katalytischer Dampfreformierung eines Kohlenwasserstoffeinsatzes vorsieht, ist in der DE-OS 15 67 709 beschrieben. Dort wird ein Teil des Kohlenwasserstoffeinsatzes in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff einer katalyti-35 schen Teiloxidation, d. h. einer autothermen Reformierung unterzogen, mit der ein Produktgas von 1200 bis 1500°C gewonnen wird. Der andere Teil des Kohlenwasserstoffeinsatzes wird in Gegenwart von Wasserdampf einer katalytischen Dampfreformierung unterworfen. Diese findet in katalysatorgefüllten Rohren bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C statt und liefert einen zweiten Produktstrom. Zur Aufrechterhaltung der endothermen Reaktion werden die Katalysatorrohre der Dampfreformierung mittels heißem Produktgas der autothermen Reformierung oder dem Synthesegas, bestehend aus einer Mischung beider Produktgase, beheizt. Dazu wird das Produktgas bzw. das Synthesegas im Gegenstrom zur Dampfreformierung an den Katalysatorrohren außen entlanggeführt.

> Aus der US-PS 25 79 843 ist ein Verfahren zur Synthesegasherstellung bekannt, bei dem ein Methaneinsatzstrom, gegebenenfalls mit zugemischtem Kohlendioxid, zusammen mit Wasserdampf einer endothermen Dampfreformierung unterzogen wird. Dabei werden 20 bis 50% des Methangehaltes zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt. Der in der Dampfreformierung gebildete teilreformierte Strom wird im Anschluß daran mit Sauerstoff vermischt und das darin verbliebene Methan in partieller Oxidation zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid verbrannt. Das so entstandene Synthesegasgemisch wird zur Beheizung der katalysatorgefüllten Rohre der endothermen Reformierung verwendet.

> Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren so auszugestalten, daß eine Erhö-

> Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Temperatur des Produktgases der autothermen Reformierung durch Zumischung eines kälteren Gases

abgesenkt wird, bevor das Produktgas die Rohre des Dampfreformers beheizt.

Bei der Erfindung wird im autothermen Reaktor der erste Kohlenwasserstoffstrom in Gegenwart von Sauerstoff und gegebenenfalls von Wasserdampf und/oder Kohlendioxid in eine Brennkammer eingeführt, in der unter Ausbildung einer hohen Temperatur, beispielsweise zwischen 1300 und 1500°C, eine Teilverbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt. Das heiße Gas wird dann durch eine Katalysatorschicht geführt, wobei es 10 unter Ausnutzung seines Wärmeinhalts einer endothermen Reformierungsreaktion unterzogen wird. Das dabei gebildete Synthesegas, das nahezu völlig frei von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen ist, wird bei einer Austrittstemperatur in der Größenordnung von 15 1300 bis 1400°C aus dem autothermen Reaktor abgezogen und zur Beheizung des parallel betriebenen Dampfreformers, in dem der zweite Kohlenwasserstoffstrom mit Wasserdampf umgesetzt wird, herangezogen.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen 20 Verfahrens ist darin zu sehen, daß bei dieser Verfahrensführung kein Rauchgas anfällt, das zur Beheizung irgendwelcher Reformstufen benötigt wird. Dadurch wird nicht nur der erhebliche, trotz Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas nicht zu vermeidende Wärmeverlust unterdrückt, sondern es wird auch kein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzes oder eines anderen vergleichbaren Ersatzbrennstoffes für Heizzwecke verbraucht, so daß der Einsatzstrom völlig zu Synthesegas umgesetzt bzw. zusätzlicher Brennstoff eingespart 30 werden kann.

Die Beheizung der katalysatorgefüllten Rohre des Dampfreformers erfolgt in zweckmäßiger Weise durch unmittelbaren indirekten Wärmetausch mit dem Produktgas der autothermen Reformierung, obwohl die 35 Einschaltung eines Zwischenwärmeträgers nicht auszuschließen ist, insbesondere bei sehr hohen Austrittstemperaturen aus dem autothermen Reformer.

Bei dem Wärmetausch wird das heiße Produktgas vorzugsweise im Gegenstrom zur Strömungsrichtung, 40 die in den Rohren herrscht, über die Rohraußenwand geführt und kühlt sich unter Abgabe des für die Dampfreformierung benötigten Wärmeinhalts ab.

Die thermische Belastbarkeit der Rohre des Dampfreformers hängt wesentlich von der Werkstoffwahl und 45 der Druckdifferenz zwischen Rohrinnenraum und Rohraußenraum ab. In herkömmlichen Reformern, in denen zwischen dem nahezu drucklosen Rauchgas und dem Reformereinsatz eine Druckdifferenz von etwa 15 bis 25 bar herrscht, lassen sich deshalb bei Verwendung 50 üblicher Rohrwerkstoffe Austrittstemperaturen des reformierten Gases von maximal etwa 850 bzw. Rohrwandtemperaturen von maximal etwa 950°C erreichen. was zur Folge hat, daß ein Teil des Einsatzes noch nicht umgesetzt wird. Beispielsweise verbleibt bei der 55 Dampfreformierung von Erdgas bei einem Druck von 25 bar noch ein Rest-Methangehalt im Synthesegas, der 10 bis 20 Vol-% der Gasmenge erreichen kann, wodurch die Nachschaltung eines Sekundärreformers zur weiteren Umsetzung bei einem solchen Verfahren meist eine 60 notwendige Maßnahme ist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist dieser Nachteil weitgehend ausgeschaltet. Die autotherme Reformierung wird unter einem wesentlich höheren Druck als eine Verbrennung zur Erzeugung von heißem Rauchgas 65 durchgeführt, beispielsweise bei Drücken über 40 bar, insbesondere bei Drücken zwischen 60 und 100 bar. Dabei kann die Druckdifferenz zwischen dem die Rohre

des Dampfreformers beheizenden Produktgas der autothermen Reformierung und dem in diesen Rohren umzusetzenden Gas gering gehalten werden, wodurch eine höhere Rohrwandtemperatur und damit höhere Reaktionstemperatur bei der Dampfreformierung eingestellt werden kann, was wiederum zu einer vollständiger ablaufenden Reformierungsreaktion, also geringeren Anteilen nicht umgesetzter Kohlenwasserstoffe im Produktgas, führt. Sofern der Druck des Produktgases der autothermen Reformierung erheblich höher ist als die üblicherweise bei der Dampfreformierung angewendeten Drücke von etwa 15 bis 25 bar, kann auch der Druck im Dampfreformer höher als üblich gewählt und dem Druck der autothermen Reformierung angepaßt werden. Zwar erhöht sich bei der Dampfreformierung generell der Anteil der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe bei einer Druckerhöhung, doch läßt sich aufgrund der steigenden Reaktionstemperatur dieser Effekt mehr als kompensieren, so daß auch in der Dampfreformierung ein nahezu vollständig umgesetztes Produktgas anfällt. Vorzugsweise werden die Drücke in der autothermen Reformierung und im Dampfreformer so aufeinander eingestellt, daß die Rohre im Dampfreformer nur geringen Druckbelastungen ausgesetzt sind, da dann die maximal zulässige Rohrwandtemperatur angestrebt werden kann.

Das aus der autothermen Reformierung austretende Produktgas das Temperaturen in der Größenordnung von 1300 bis 1400°C aufweist, wird vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 1100°C über die Rohre des Dampfreformers geführt, da übliche Rohrwerkstoffe bis zu dieser Temperatur belastbar sind, sofern sie keinen äußeren Belastungen ausgesetzt sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist zwar auch bei höheren Temperaturen durchführbar, doch wäre dann der Einsatz von Spezialwerkstoffen erforderlich.

Da die Temperatur des Produktgases der autothermen Reformierung so hoch ist, daß eine direkte Einführung, will man die Verwendung von Spezialwerkstoffen vermeiden, in den Dampfreformer nicht in Frage kommt, wird durch Zugabe von kälterem Gas eine geeignete Temperatur eingestellt. Für die Zugabe eignen sich dabei insbesondere solche Gase, die bei einer nachfolgenden Aufarbeitung des Synthesegases ohnehin zugegeben werden müssen, beispielsweise Stickstoff bei der Herstellung von Ammoniaksynthesegas oder Wasserdampf, falls eine nachfolgende Konvertierung vorgesehen ist. Eine weitere mögliche Art der Kühlung dieses Gases auf eine geeignete Eintrittstemperatur für den Dampfreformer wäre in der Verwendung eines Abhitzekessels, beispielsweise unter Gewinnung von erhitztem Dampf oder Hochdruckdampf, zu sehen.

Wenn die Temperatur des Heizgases für den Dampfreformer auch nicht über 1100°C liegen soll, so ist es doch vorteilhaft, möglichst nahe an diesen Grenzwert heranzugehen, beispielsweise eine Temperatur zwischen 1000 und 1100°C zu wählen. Die Dampfreformierung läßt sich dann bei einer Temperatur von etwa 950 bis 1050°C und damit bei nahezu vollständigem Umsatz durchführen.

Die Führung des Produktgases der autothermen Reformierung im Gegenstrom zur Strömungsrichtung in den Rohren des Dampfreformers ist deshalb besonders günstig, weil dadurch die Temperatur innerhalb des Rohres in Strömungsrichtung ansteigt und am Austrittsende ihren maximalen Wert erreicht, was im Hinblick auf eine möglichst vollständige Umsetzung erwünscht ist.

Das bei einer Temperatur von beispielsweise 1000 bis 1100°C in den Dampfreformer eintretende Produktgas kann beim Überströmen der Rohre auf etwa 400 bis 850°C abgekühlt werden, so daß ein Großteil der im Gas enthaltenen Wärme direkt und auf hohem Temperaturniveau zur Erzeugung weiteren Synthesegases genutzt wird, ohne daß die Produktion von Überschußdampf zur Nutzung dieser Energie erforderlich wäre.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber üblichen Verfahren ergibt sich aus der 10 Möglichkeit, ein so weitgehend umgesetztes Synthesegas zu erhalten, daß kein Sekundärreformer mehr eingesetzt werden muß. Hierdurch entfällt nicht nur ein Anlaßenteil erheblicher Größe, durch den zur Umsetzung des Kohlenwasserstoff-Restgehaltes von maximal 15 etwa 15 bis 20 Vol-% der gesamte aus dem Dampfreformer austretende Gasstrom geführt werden mußte, sondern es ergibt sich auch hinsichtlich der Synthesegasausbeute ein Vorteil, da in dieser Verfahrensstufe bisher ein Teil der bei der Primärreformierung gebildeten er- 20 wünschten Synthesegaskomponenten, im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, zu weniger erwünschten Komponenten wie Wasser und Kohlendioxid oxidiert werden und damit in der Regel für die weitere Verwendung des Synthesegases als Verlust anzusehen 25 sind. Eine derartige Verlustquelle scheidet dagegen beim erfindungsgemäßen Verfahren völlig aus.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das Produktgas der autothermen Reformierung mit dem Produktgas der Dampfreformierung 30 vermischt, bevor es die Rohre des Dampfreformers beheizt. Diese Verfahrensvariante, die annähernd den gleichen Druck in beiden Reformerstufen voraussetzt, ist insbesondere hinsichtlich der konstruktiven Ausgestaltung der Verfahrensanlage günstig, da getrennte Leitun- 35 gen zur Führung der beiden Produktströme entfallen können. Das Produktgas der Dampfreformierung kann in einfacher Weise durch an den Rohraustrittsenden angebrachte Öffnungen beispielsweise Siebe, Schlitze oder ähnliche Vorrichtungen, die das Gas austreten las- 40 sen, aber den Katalysator in den Rohren zurückhalten, austreten und im Rohraußenraum unmittelbar mit dem Produktgas der autothermen Reformierung vermischt

Für die Durchführung dieser Ausgestaltung des erfin- 45 dungsgemäßen Verfahrens eignet sich vorzugsweise eine besondere Ausführungsform eines Dampfreformers, der ausgebildet ist als ein im wesentlichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungsleitung für einen zu re- 50 formierenden Einsatzstrom, einem den Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohrboden, in dem vom Eintrittsbereich wegführende katalysatorgefüllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöffnungen öffnung für reformiertes Gas, die in der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuführungsleitung von Produktgas aus einem autothermen Reaktor, die im Bereich der Enden der katalysatorgefüllten Rohre angeordnet ist.

Durch die im wesentlichen freie Anordnung der Rohre, d. h. durch das Fehlen einer eintritts- und austrittsseitigen Lagerung der Reformrohre, entfallen die üblicherweise auftretenden Probleme bezüglich der thermischen Ausdehnung der Rohrwerkstoffe sowie der Zu- 65 führung des Einsatzmaterials über flexible Leitungen, sogenannte Pig-tails. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich bei dieser Konstruktion dadurch, daß das Produktgas-

gemisch im Gegenstrom über die Rohre geführt wird, und dadurch bei Erreichen der Eintrittszone des Reaktors schon weitgehend abgekühlt ist, wodurch die thermische Belastung des Rohrbodens verringert wird. Der Innenraum des Reaktorbehälters kann daher im Bereich des Rohrbodens in vielen Fällen schon auf eine feuerfeste Ausmauerung verzichten, während im Bereich hoher Temperaturen eine solche feuerfeste Ausmauerung erforderlich ist.

Ferner ist eine Integration des autothermen Reformers in den Reaktorbehälter des Dampfreformers möglich. Hierbei ist vorgesehen, daß unterhalb eines sich an die Austrittsenden der Dampfreformerrohre anschlie-Benden Mischraums für die Produktgase der beiden Reformierstufen eine Katalysatorzone für die Durchführung der autothermen Reformierung vorgesehen ist, unter der ein Brennraum angeordnet ist, in den Zuführungen für den Einsatz der autothermen Reformierung vorgesehen sind. Die Zuführung des Kaltgases erfolgt in diesem Falle in den Mischraum durch eine seitlich angebrachte Zuführungsleitung. In einem derartigen Reaktor erfolgt also eine Dampfreformierung eines ersten Einsatzstromes von oben her nach unten bis in einen mittleren Bereich, während die autotherme Reformierung von unten her bis in den mittleren Bereich erfolgt, woraufhin die Produktgase nach Vermischen und Zugabe des Kaltgases sowie anschließender Beheizung der Reformrohre wieder aus dem oberen Bereich des Reaktors abgezogen werden.

Weitere Einzelheiten der Erfindungen werden nachfolgend anhand zweier in den Figuren schematisch dargestellter Ausführungsbeispiele erläutert.

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der Erfindung und Fig. 2 eine zweite Ausführungsform der Erfindung.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel sind ein Reaktor für eine autotherme Reformierung und ein Reaktor 2 für eine Dampfreformierung parallel zueinander angeordnet. Der autotherme Reaktor 1 besteht im wesentlichen aus einem vertikal angeordneten Reaktorbehälter, der innen mit einer feuerfesten Ausmauerung 3 verkleidet ist, einem Brennraum 4 und einer Katalysatorzone 5. Der zu reformierende Einsatzstrom wird über Leitung 6 in den Reaktor eingeführt und am Brenner 7, der über Leitung 8 mit Wasserdampf und Sauerstoff oder Luft versorgt wird im Brennraum 4 zu einem heißen Gasgemisch umgesetzt, das anschließend beim Durchströmen der Katalysatorschüttung 5 zu Synthesegas umgesetzt wird. Das heiße Gas der autothermen Reformierung wird über eine ebenfalls feuerfest ausgemauerte Transferleitung 9, in die über Leitung 18 Kaltgas zugemischt werden kann, in den unteren Bereich des Dampfreformers 2 eingeleitet.

Der Dampfreformer 2 besteht im wesentlichen aus versehen sind, befestigt sind, ferner mit einer Austritts- 55 einem vertikal angeordneten Behälter, dem über Leitung 10 von oben ein zu reformierender Einsatzstrom zugeführt wird. Der Eintrittsbereich 11 des Dampfreformers 2 wird begrenzt durch einen Rohrboden 12, in dem nach unten hängende katalysatorgefüllte Rohre 13 befestigt sind. Infolge der nur einseitigen Befestigung der Rohre sind dabei keine besonderen Maßnahmen erforderlich, um thermische Ausdehnungen bei der Inbetriebnahme der Anlage zu kompensieren. Die Rohre 13 sind an ihrem unteren Ende 14 mit Austrittsöffnungen versehen, die zwar das reformierte Gas austreten lassen, die in den Rohren vorliegende Katalysatorschüttung jedoch zurückhalten. Unter den Rohren ist ein Raum 15 vorgesehen, in dem sich das aus dem Rohrbündel 13

austretende Synthesegas mit dem über Leitung 9 herangeführten Gemisch aus Synthesegas und zugesetztem Kaltgas aus der autothermen Reformierung vermischt und dann, begrenzt durch den mit einer feuerfesten Ausmauerung 3 versehenen Reaktormantel, die Rohre 13 des Rohrbündels von unten nach oben umströmt und beheizt. Das sich dabei abkühlende Synthesegas tritt schließlich unterhalb des Rohrbödens 12 über Leitung 16 aus dem Dampfreformer 2 aus. Da das Synthesegas beim Überstreichen des Rohrbündels bereits eine erhebliche Temperaturabsenkung erfährt, bevor es in den Bereich des Rohrbödens 12 gelangt, ist eine feuerfeste Auskleidung des Rohrbödens 12 in vielen Fällen nicht erforderlich.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsweise sind die Autothermreformierung und die Dampfreformierung in einem gemeinsamen Reaktorbehälter 17 angeordnet. Dabei ist der Reaktormantel des Dampfreformers 2 gemäß Fig. 1 nach unten hin verlängert, wobei unterhalb des Mischraumes 15 die Katalysatorschüttung 5 des autothermen Reformers und darunter der Brennraum 4 mit dem Brenner 7 und den Zuleitungen 6 und 8 angeordnet ist. Die Zuführung des Kaltgases erfolgt über Leitung 18 in den Mischraum 15.

Um bei der Abkühlung des Sythesegases im Dampf- 25 reformer eine Rußbildung zu vermeiden, sind vorzugsweise Dampfreformer-Austrittstemperaturen des Synthesegases um 800°C anzustreben, beispielsweise 780°C bei einem unter 60 bar stehenden Synthesegas. Um dies sicherzustellen, ist es erforderlich, den Einsatzstrom für 30 die Dampfreformierung auf eine höhere als die übliche Temperatur vorzuwärmen. Diese zusätzliche Vorwärmung, beispielsweise auf etwa 750°C statt auf etwa 500°C kann auf beliebige Weise geschehen. Beispielsweise kann hierfür eine externe Vorwärmung in einem 35 befeuerten Erhitzer vorgesehen sein. Sofern für die Befeuerung eines solchen Erhitzers kein anderer Brennstoff eingesetzt werden kann oder soll, kann zu diesem Zweck ein Teilstrom des Einsatzstroms abgezweigt werden. Zur Temperaturerhöhung des Einsatzstroms 40 um etwa 250°C reicht dabei ein geringer Teilstrom vom etwa 1 bis 2% des Einsatzstromes aus. Dabei kann im Erhitzer gegebenenfalls auch noch Prozeßdampf erzeugt und er- bzw. überhitzt werden. Eine andere Art der Einsatzvorwarmung auf etwa 750°C kann darin be- 45 stehen, daß ein Teilstrom des Einsatzstromes einem in der Eintrittshaube des Dampfreformers vorgesehenen Brenner zugeführt und verbrannt wird. Das heiße Verbrennungsgas wird dabei direkt dem Einsatzstrom zugemischt. Auch in diesem Fall werden zur Temperatur- 50 erhöhung um etwa 250°C nur 1 bis höchstens 2% des Einsatzstromes benötigt.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen unter erhöhtem Druck durch endotherme katalytische Dampfreformierung und katalytische autotherme Reformierung, indem ein erster Strom von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der autothermen Reformierung und bei im wesentlichen gleichem Druck ein zweiter Strom von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf 65 der Dampfreformierung in katalysatorgefüllten Rohren unterzogen werden, wobei die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge min-

destens teilweise dem Produktgas der autothermen Reformierung entnommen wird, indem das Produktgas der autothermen Reformierung allein oder vermischt mit dem Produktgas der Dampfreformierung die Rohre des Dampfreformers umströmt und beheizt, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Produktgases der autothermen Reformierung durch Zumischung eines kälteren Gases abgesenkt wird, bevor es die Rohre des Dampfreformers beheizt.

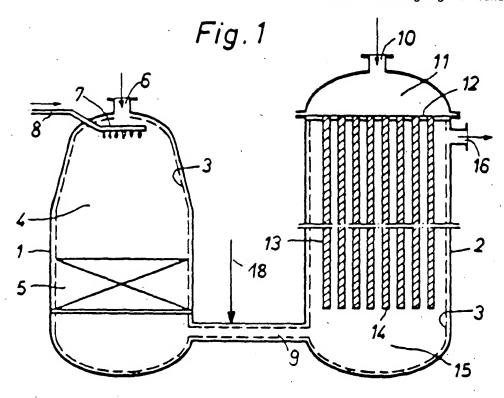
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des die Rohre des Dampfreformers beheizenden Gases unterhalb von 1200° C liegt.

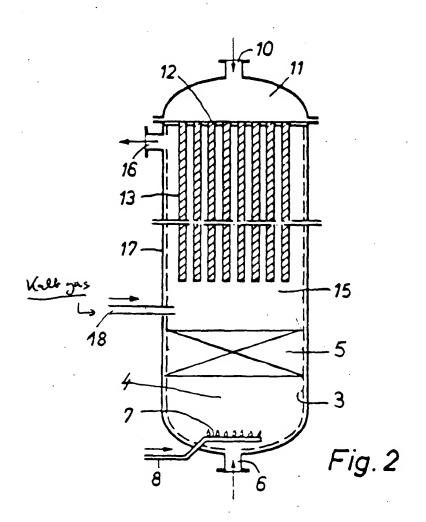
Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Nummer; Int. Cl.<sup>5</sup>;

DE 33 45 064 C2 C 01 B 3/38

Veröffentlichungstag: 23. Januar 1992







**DE3345064** Biblio

Desc

Claims Drawing



















## Proc ss for generating synth sis gas

Patent Number:

DE3345064

Publication date:

1985-06-20

Inventor(s):

KASSIAN ALEXANDER (DE); LANG UDO (DE); SCHRAMM WALTER

Applicant(s):

LINDE AG (DE)

Requested Patent:

☐ DE3345064

Application

Number:

DE19833345064 19831213 Priority Number(s): DE19833345064 19831213

IPC Classification: C01B3/38

EC Classification:

Equivalents:

C01B3/38, C01B3/38A

IN163606

#### **Abstract**

Synthesis gas is generated by a catalytic autothermal reforming process and by a catalytic endothermal steam reforming process operated in parallel thereto. The amount of heat required for steam reforming is taken at least in part from the product gas of the autothermal reforming process.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

	<b>*</b>
	•
•1	